

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年7月7日 (07.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/061586 A1(51) 国際特許分類⁷:

C08G 73/16, G03F 7/027

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都
中央区日本橋三丁目 15番8号アミノ酸会館ビル
4階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/019009

(22) 国際出願日:

2004年12月20日 (20.12.2004)

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-424950

2003年12月22日 (22.12.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI
KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見
一丁目11番2号東京富士見ビル Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 綱島 千華
(AMISHIMA, Chika) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千
代田区富士見一丁目11番2号東京富士見ビル
Tokyo (JP). 田中 竜太朗 (TANAKA, Ryutaro) [JP/JP];
〒1150042 東京都北区志茂3-33-5 Tokyo (JP). 小柳 敬夫
(KOYANAGI, Hiroo) [JP/JP]; 〒1750092 東京都板橋区
赤塚3-31-9 Tokyo (JP).添付公開書類:
— 國際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。(54) Title: POLYAMIDE ACID RESIN HAVING UNSATURATED GROUP, PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION US-
ING SAME, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 不飽和基含有ポリアミド酸樹脂及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物

(57) Abstract: Disclosed is a novel polyamide acid resin (A) containing an unsaturated group which is suitable for a photosensitive resin composition. Also disclosed is a photosensitive resin composition using such a polyamide acid resin which is excellent in photosensitivity. A cured product of such a photosensitive resin composition is excellent in flexibility as well as in adhesiveness, pencil hardness, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, gold plating resistance and the like. The polyamide acid resin (A) containing an unsaturated group is obtained by reacting a polyester resin (a) containing an unsaturated group wherein an anhydride group is at the end and a compound (b) having two amino groups in a molecule. The photosensitive resin composition contains such a polyamide acid resin (A) containing an unsaturated group, a crosslinking agent (B) and a photopolymerization initiator (C).

(57) 要約: 本発明は感光性樹脂組成物に適する新規な不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) 及びそれを用いた、光
感度に優れ、得られた硬化物は、フレキシブル性に優れると共に密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、
耐金属性等にも優れた感光性樹脂組成物を提供する。該不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A) は、末端が無水
物基である不飽和基含有ポリエスチル樹脂 (a) と分子中に2個のアミノ基を有する化合物 (b) とを反応させ
ることにより得られ、該感光性樹脂組成物は該不飽和基含有ポリアミド酸樹脂 (A)、架橋剤 (B) 及び光重合開始
剤 (C) を含有する脂組成物とすることにより得られる。

WO 2005/061586 A1

明 細 書

不飽和基含有ポリアミド酸樹脂及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ水溶液にて現像可能な不飽和基含有ポリアミド酸樹脂を用いた感光性樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳しくは、フレキシブルプリント配線板用ソルダーマスク、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路等として有用な、現像性、フレキシブル性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化物を与える感光性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーマスクには、高精度、高密度の観点から、フォトリソグラフ法を利用して露光した後、現像処理をすることによって画像形成し、さらに熱及び／又は光照射で仕上げ硬化する光硬化型樹脂組成物が使用されている。また環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーマスクが主流になっている。このようなアルカリ現像タイプのソルダーマスクとしては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、架橋剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーマスク組成物が特許文献1に開示されている。

[0003] 又、ボールグリッドアレイ(以下BGAという)基板やフレキシブル基板に適用するソルダーマスクには柔軟性が要求されている。この材料として、柔軟な構造を有する多官能ビスフェノール系エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物に多塩基酸無水物を反応させて得られる化合物を使用した組成物が特許文献2に提案されている。

特許文献3及び特許文献4には、フレキシブル性の向上のために、ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量72～1000のエチレン性不飽和カルボン酸0.8～1.2モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、カルボキシル基含有ジ

オール化合物、ジイソシアネート化合物及び必要に応じてポリオール化合物を反応させてなる不飽和基含有ウレタン樹脂を含有する感光性樹脂組成物が提案されている。

[0004] 又、プリント配線板は携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められており、それに伴いソルダーマスクへの要求も益々高度となり、従来の要求よりも、よりフレキシブル性を保ちながらハンダ耐熱性、無電解金メッキ耐性、基板密着性、耐薬品性等に優れる性能を併せ持つことが要求されており、いくつかの提案がなされている(特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9)。

また、特許文献10には、FPC用エッチングレジストやカバーレイ用に適する樹脂組成物及びそれを用いた感光性樹脂組成物が開示されている。該樹脂組成物は1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1個づつ有するモノカルボン酸とを反応させて得られるポリ不飽和ポリオール化合物と、ジアミン化合物及び1分子中に酸無水物基を少なくとも2個有する多塩基酸無水物とを反応させることにより得られるオリゴマーを含有するもので、該樹脂を用いた感光樹脂組成物を積層したフィルムは、希アルカリ溶液で現像ができ、作業性が良好で、かつ硬化したフィルムは可撓性及びはんだ耐熱性に優れるものであることが開示されている。

該特許文献10では、前記ポリ不飽和ポリオール化合物、ジアミン化合物及び1分子中に酸無水物基を少なくとも2個有する多塩基酸無水物の3者と一緒に反応させるか、ジアミン化合物と該多塩基酸無水物とを予め反応させ、末端酸無水物基を有するポリアミド酸樹脂とした後、該反応生成物と前記ポリ不飽和ポリオール化合物の2者を反応させるため、得られるオリゴマーは、該ポリオール、該ジアミン化合物及び該多塩基酸無水物の3者がランダムに重合したエステル化ポリアミド酸樹脂か、又はジアミン化合物と該多塩基酸無水物との反応生成物と前記ポリ不飽和ポリオール化合物の2者のブロック型ポリマーであり、更に、該反応に際して、該ポリ不飽和ポリオール化合物における水酸基が末端に残るように該多塩基酸無水物の当量を0.05～0.95当量の範囲で反応させるため、末端に水酸基を有するエステル化ポリアミド酸樹脂と

なっている。しかしながらこの反応において、エステル化反応工程をアミド化反応と同時又は後工程に行うため、反応温度によっては得られたアミド酸が部分的にイミド化したり、イソイミド化反応を起こす可能性があるため、設計通りの酸価を有するエステル化ポリアミド酸樹脂が得られないという欠点がある。

[0005] 特許文献1:特開昭61-243869号公報

特許文献2:特許2868190号公報

特許文献3:特開2001-33959号公報

特許文献4:特開2001-33960号公報

特許文献5:特開2002-138140号公報

特許文献6:特開2002-338652号公報

特許文献7:特開2003-2958号公報

特許文献8:特開2003-43684号公報

特許文献9:特開2003-122001号公報

特許文献10:WO 01/51991A1公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に開示されたソルダーマスク組成物の硬化物は硬く、近年の携帯機器のような分野に多く使用されつつあるBGA基板やフレキシブル基板へ適用すると、表面にクラックが生じたり、基板の折り曲げに追随できないという不具合を生ずる。特許文献2の材料を用いた場合、表面の耐クラック性は改善されるものの、フレキシブル性の点でまだ不十分であり極度の折り曲げに関しては追随できない点が課題であった。特許文献3及び4の材料はフレキシブル性については良好だが、樹脂設計上、分子量を上げようとした場合、樹脂の酸価も大きくなること、また、感度を高めようとエチレン性不飽和基の含有量を上げようとした場合、樹脂の酸価が低下してしまうなど、分子量、感度、現像性のバランスをとることが困難であり、ソルダーマスク組成物の最適化に問題があった。又、特許文献5-10の組成物も未だ充分とはいえない。

本発明の目的は、今日のプリント配線板の高機能化に対応し得る微細な画像をパ

ターニングでき、活性エネルギー線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後硬化(ポストキュア)工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、ハング耐熱性、無電解金メッキ耐性、基板密着性、耐薬品性等に優れたソルダーマスクインキに適する感光性樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前述の課題を解決するため、銳意研究の結果、前記特許文献10のエステル化ポリアミド酸樹脂では、前記3者のランダムな重合体か、又はジアミン化合物と該多塩基酸無水物との反応生成物と前記ポリ不飽和ポリオール化合物の2者からなるブロック型ポリマーで、かつ水酸基を末端に有するエステル化ポリアミド酸樹脂であったが、それを、前記ポリ不飽和ポリオール化合物に予め4塩基酸2無水物を、該ポリ不飽和ポリオール化合物の水酸基の総当量数よりも、4塩基酸2無水物の無水物基の総当量数の方が多くなるように反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂を得た後、該ポリエステル樹脂に、ジアミン化合物を比較的マイルドな温度で反応させて得られる不飽和基含有ポリアミド酸樹脂は、不飽和基含有ポリエステル樹脂のブロックがジアミン化合物で結合されたブロック型のもので、本発明で目的とした感光性樹脂組成物に適しており、該特定の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂を含む組成物が前記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、

- (1) 末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)と分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)とを反応させて得られる不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、
- (2) 末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)が、不飽和基含有ポリオール化合物(c)と4塩基酸2無水物(d)を反応させて得られる化合物である(1)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、
- (3) 不飽和基含有ポリオール化合物(c)が、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)を反応させて得られる化合物である(2)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、

(4) 分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)が(1)ビスフェノール型エポキシ樹脂、(2)直鎖又は環状の(C2—C10)脂肪族多価グリシジルエーテル、但しグリシジル基の数は2—5個であり、環状の場合の炭素数は、最低が3以上とする、(3)ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル、又は(4)ビフェノール型ジエポキシ化合物であり、また、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)がフェニル基で置換されていてもよいエチレン性不飽和基含有(C3—C6)脂肪族モノカルボン酸である請求項3に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。

(5) 分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型ジエポキシ化合物、水素化ビスフェノール型ジエポキシ化合物、ハロゲノ化ビスフェノール型ジエポキシ化合物、脂環式ジエポキシ化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物及びビフェノール型ジエポキシ化合物の群の中から選択された化合物である(3)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、

(6) 分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)が、(メタ)アクリル酸又は桂皮酸である(4)又は(5)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、

(7) 4塩基酸2無水物(d)が、無水ピロメリット酸、エチレングリコールービス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンービス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, 一ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'—ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'—ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'—ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2—ビス(3, 4—アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2—ビス(3, 4—アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5—(2, 5—ジオキソテラヒドロ—3—フラニル)—3—メチルシクロヘキセン—1, 2—ジカルボン酸無水物、及び3a, 4, 5, 9b—テトラヒドロ—5—(テトラヒドロ—2, 4—ジオキソ—3—フラニル)—ナフト[1, 2—c]フラン—1, 3—ジオンから成る群から選ばれる4塩基酸2無水物である(2)～(6)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、

(8) 分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)が、4, 4'—ジアミノジフェニルメタン、3, 4'—ジアミノジフェニルメタン、4, 4'—ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'—ジアミノ

ジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン及び3, 4'-ジアミノベンゾフェノンから成る群から選ばれる化合物である(1)～(7)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、(9)不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)のエチレン性不飽和基当量が、300～2, 000g／当量である(1)～(6)の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、(10)不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)のカルボキシル基当量が、200～1, 500g／当量である(1)～(8)の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、(11)分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)との反応生成物である不飽和基含有ポリオール化合物(c)と4塩基酸2無水物(d)を反応させ、得られた末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)に、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)を反応させることを特徴とする(1)～(10)の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)の製造法、(12)分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)がビスフェノール型ジエポキシ化合物又はビフェノール型ジエポキシ化合物であり、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)がアクリル酸であり、4塩基酸2無水物(d)が無水ピロメリット酸又は3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物であり、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)が3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである(11)に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)の製造法、(13)上記(1)～(12)の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、架橋剤(B)及び光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、(14)上記(1)～(12)の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)及び硬化成分(D)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、(15)上記(13)又は(14)に記載の感光性樹脂組成物の硬化物、(16)上記(15)に記載の硬化物の層を有する基材、(16)上記(15)に記載の基材を有する物品、

に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)は、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)と分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)とを反応させて得られることを特徴とする。この不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、架橋剤(B)及び光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、透明性、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足するものである。従って、該ポリアミド酸樹脂(A)は、プリント配線板用感光性樹脂組成物及び光導波路形成用感光性樹脂組成物等用の一成分として適している。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)は、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)と分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)とを反応させて得られる。このとき用いられる末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)は、不飽和基含有ポリオール化合物(c)と4塩基酸2無水物(d)を末端が無水物基となるように、使用する化合物(d)の無水物基の総当量数を、使用する化合物(c)の水酸基の総当量数で割った値が、1を越える値、好ましくは1.1～5、より好ましくは1.5～3程度の値となる割合で反応させることにより得られる。

[0011] 不飽和基含有ポリオール化合物(c)としては、分子中に不飽和基を有していれば制限なく使用できるが、特に組成物として用いた際耐熱性をあげるために、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)(以下化合物(f)とも言う)を反応させて得られる化合物であることが好ましい。これは、架橋密度が向上すると考えられるからである。

[0012] このとき用いられる化合物(e)としては、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物であれば制限なく用いることができる。例えば、(1)ビスフェノール型エポキシ樹脂(該エポキシ樹脂はA型、F型、S型等を含み、また、水素化又はハロゲン化されていてもよい)、(2)直鎖又は環状の脂肪族多価グリシジルエーテル(グリシジル

基の結合するエーテル結合以外に、直鎖若しくは環の中に、例えば1~2個のエーテル結合を含んでいてもよく、また脂肪族基の炭素数は通常2~10、好ましくは2~8程度、環状の場合は最低が3以上である。また、グリシジル基の数は特に制限はないが通常平均2~5個程度、好ましくは平均2~3個程度、最も好ましい状態は2個である)、(3)ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル、(4)ビフェノール型ジエポキシ化合物等が挙げられる。好ましくは、水酸基以外にメチル基などで置換されていてもよいフェノール基2個が、直接単結合で結合するか若しくは架橋基、例えばハロゲン置換されていてもよい炭素数1~3のアルキレン基又は-SO₂-等を介して結合したフェノール系ジエポキシ化合物であり、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型ジエポキシ化合物等が挙げられる。

より具体的にはハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル;ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ樹脂等のビスフェノール型ジエポキシ化合物;水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、水素化2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ樹脂等の水素化ビスフェノール型ジエポキシ化合物;臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等のハロゲノ化ビスフェノール型ジエポキシ化合物;シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジエポキシ化合物;1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物;ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物;ビキシレノール型エポキシ樹脂等のビフェノール型ジエポキシ化合物等が挙げられる。代表的なものとしてビスフェノール-A型エポキシ樹脂及びビキシレノール型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0013] これら化合物(e)の市販品としては、商品名を挙げれば、例えばエピコート828、エ

ピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン製)、エポミックR-140、エポミックR-301、エポミックR-304(いずれも三井化学製)、DER-331、DER-332、DER-324(いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン840、エピクロン850(いずれも大日本インキ製)、UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、YD-8125(東都化成社製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂;UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170(いずれも東都化成社製)、エピクロン830、エピクロン835(いずれも大日本インキ製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂;HBPA-DGE(丸善石油化学製)、リカレジンHBE-100(新日本理化製)等の水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂;DER-513、DER-514、DER-542(いずれもダウ・ケミカル社製)等の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂;セロキサイド2021(ダイセル製)、リカレジンDME-100(新日本理化製)、EX-216(ナガセ化成製)等の脂環式ジエポキシ化合物;ED-503(旭電化製)、リカレジンW-100(新日本理化製)、EX-212、EX-214、EX-850(いずれもナガセ化成製)等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物;FLEP-50、FLEP-60(いずれも東レチオコール製)等のポリサルファイト型ジグリシジルエーテル化合物;YX4000(ジャパンエポキシレジン製)等のビキシレノール型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0014] また、不飽和基含有ポリオール化合物(c)を得るために、前記化合物(e)と反応させる、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)を使用する。該(f)としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸であれば、制限無く用いることができ、好ましくはフェニル基等で置換されていてもよい、脂肪族基の炭素数が3~6、好ましくは3~5程度のエチレン性不飽和基含有脂肪族モノカルボン酸である。更に好ましくはフェニル置換を有してもよい(メタ)アクリル酸である。組成物としたときの感光性を高めるため、(メタ)アクリル酸又は桂皮酸が特に好ましい。なお、本明細書において(メタ)アクリル酸はアクリル酸又はメタクリル酸のいずれでもよいことを示す。

[0015] 化合物(e)と化合物(f)との反応は、無溶剤又は有機溶媒中で、或いは後述する架橋剤(B)等の単独又は混合有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。反

応の際に、少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)の使用割合は特に制限はないが、化合物(e)のグリシジル基1当量に対して、化合物(f)を、そのカルボキシル基当量で、0.5～2.0当量、より好ましくは1～1.5当量程度になるように使用するのが好ましい。反応温度は使用原料等に応じて適宜選択すればよいが、通常50～200°C程度、好ましくは60～150°C程度、更に好ましくは80～130°C程度である。

[0016] 有機溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレンジコールジメチルエーテル、ジプロピレンジコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類； γ -ブチロラクトン等の環状エステル類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。

[0017] 化合物(e)と化合物(f)との反応時には、熱重合反応を抑えるため熱重合禁止剤を加えることが好ましく、熱重合禁止剤の使用量は、反応生成物に対して0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。使用しうる熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。

[0018] また、化合物(e)と化合物(f)との反応時には反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応生成物に対して0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%である。その際の反応温度は60～150°C、好ましくは80～130°Cであり、また反応時間は、3～60時間、好ましくは5～40時間である。この反応で使用しうる触媒としては、例えばジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマ

イド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、2-エチルヘキサン酸クロム、オクタン酸クロム、2-エチルヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、オクタン酸ジルコニウム、ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド等が挙げられる。

より好ましい不飽和基含有ポリオール化合物(c)としては、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂又はビキシレノール型エポキシ樹脂((e)成分)とフェニル置換を有してもよい(メタ)アクリル酸((f)成分として)とから得られる不飽和基含有ポリオール化合物(c)である。

[0019] 末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)は、上記で得られた不飽和基含有ポリオール化合物(c)と4塩基酸2無水物(d)を末端が無水物基となるように、使用する化合物(d)の無水物基の総当量数を、使用する化合物(c)の水酸基の総当量数で割った値が、1を越える値、好ましくは1.1～5より好ましくは1.5～3程度の値となる割合で反応させることにより得られる。

このとき用いられる4塩基酸2無水物(d)としては特に制限は無いが、例えば(C6～C18)芳香族テトラカルボン酸の二無水物、(C4～C12)脂肪族テトラカルボン酸の二無水物、隣接する位置にカルボキシル基を2個有する(C2～C10)炭化水素ジカルボン酸2個が直接若しくは架橋基を介して結合したテトラカルボン酸の二無水物、より好ましくは隣接する位置にカルボキシル基を2個有するフェニル基2個が直接若しくは架橋基を介して結合したテトラカルボン酸の二無水物などが挙げられる。ここにおける架橋基としては、炭素数1～4のアルキレン基、-O-、-SO₂-、-CO-、-CO-O-(炭素数1～4のアルキレン基)-O-CO-などが挙げられる。なお上記における炭素数1～4のアルキレン基は分岐していてもよく、またハロゲン原子、水酸基、アセチルオキシ基等の置換基を有してもよい。また、炭素数4～12の脂肪族テトラカルボン酸二無水物における炭素数4～12の脂肪族基は鎖状又は環状いずれでもよく、環状の脂肪族基が直接若しくは上記架橋基を介して結合されたものであってもよい。

また、上記のフェニル基は場合により更に置換基を有していてもよい。具体的には、無水ピロメリット酸、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリン-ビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸2無

水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アシヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アシヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 4-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等が好ましい例として挙げられる。より好ましくは無水ピロメリット酸及び隣接する位置にカルボキシル基を2個有する(C2-C10)炭化水素ジカルボン酸2個が直接若しくは架橋基を介して結合したテトラカルボン酸の二無水物が好ましい。

[0020] 化合物(c)と化合物(d)との反応は、前述した溶媒中で反応させて得ることができる。その際の反応温度は60~150°C、好ましくは80~130°Cであり、また反応時間は、3~12時間、好ましくは5~10時間である。反応を促進させるため、触媒を用いることもできるが、化合物(c)の製造の際用いた触媒がそのまま適用できるので、あらためて添加することは特に必要としない。

前記のより好ましい化合物(c)と上記より好ましい4塩基酸2無水物(d)との反応で得られる末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)はより好ましい化合物である。

[0021] 本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)は、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)と分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)とを反応させて得ることができる。該ポリアミド酸樹脂(A)は、化合物(a)の無水物基への化合物(b)の付加により生成されるカルボキシル基及びアミド結合を有する。

該ポリアミド酸樹脂(A)の合成に用いられる、化合物(b)としては、分子中に2個のアミノ基を有する化合物であれば、いずれも用いることができ、例えば2個のアミノ基を直接若しくは架橋基を介して有する炭素数1~13の脂肪族若しくは同炭素数5~13の芳香族炭化水素化合物、直接若しくは架橋基を介して1個のアミノ基を有するフェニル基2個が直接若しくは架橋基を介して結合したジフェニル化合物などが挙げられる。アミノ基の架橋基としては特に制限はなく、後記フェニル基の架橋基の箇所

で例示するものも使用できる。

2個のフェニル基を結合する架橋基としては炭素数1～6のアルキレン基、-O-、-S-、-SO₂-、-SO-、-CO-、-C₆H₄-CO-C₆H₄-、-C₆H₄-CONH-C₆H₄-、-NH-などが挙げられる。

上記の化合物(b)(ジアミン)は、アミノ基若しくはアミノ基を有する架橋基以外の置換基、例えばハロゲン原子などを置換基として有しても良い。

市場からの入手の容易さ等からアミノ置換フェニルが直接単結合で結合するか、架橋基を介して結合したジアミノジフェニル化合物が好ましく、好ましい架橋基としては炭素数1～6のアルキレン基、-O-、-SO₂-又は-CO-等を挙げることができる。より好ましい架橋基としてはメチレン基又は-O-を挙げることができる。

市場から容易に入手可能な好ましい化合物としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン又は3, 4'-ジアミノベンゾフェノンが挙げられ、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル又は4, 4'-ジアミノジフェニルメタンがより好ましい。

上記反応において、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)の無水物基2当量に対し、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)を、例えば0.7～2モル(アミノ基の当量で1.4～4当量)、好ましくは0.8～1.5モル(アミノ基の当量で1.6～3当量)、より好ましくは0.9～1.2モル(アミノ基の当量で1.8～2.4当量)程度で使用するのが好ましく、通常は約1モルを使用する。

[0022] 末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)と分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)との反応条件としては、一般的に知られているポリイミド前駆体を得るための条件をそのまま適用することができる。例えば、前述の溶媒下、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)と分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)を混合し、-10～60℃、好ましくは5～50℃の温度で反応を行う。また、反応時間は、3～48時間、好ましくは5～30時間である。このとき、反応温度を上げすぎると、部分的にイミド化が進行し、カルボキシル基が消失するため、組成物とした

ときの現像性が低下するので注意が必要である。

[0023] 本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)のエチレン性不飽和基当量は、使用原料等により大きく異なるので一概には言えないが、フレキシブル性及び光感度を考慮すると、300～2,000g／当量であることが好ましく、350～800／当量であることがより好ましい。この当量が、300g／当量以下の場合や2,000g／当量以上の場合には、架橋密度が高まりすぎたり、また、逆に光感度が低くなりすぎることがあるので注意が必要である。

[0024] 不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)のカルボキシル基当量は、使用原料等により大きく異なるので一概には言えないが、現像性の観点から、200～1,500g／当量であることが好ましく、200～600／当量であることがより好ましい。通常、250～500g／当量程度のものが最適に使用される。

[0025] 本発明の感光性樹脂組成物は不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、架橋剤(B)及び光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする。

[0026] 本発明の感光性樹脂組成物に含有される架橋剤(B)としては、一般的に感光性樹脂組成物で使用される架橋剤であればいずれも使用することができ、反応性官能基、例えば水酸基、アクリロイル基又はグリシジル基等を2つ以上もつ化合物が挙げられ、(メタ)アクリル酸誘導体が好ましい。架橋剤(B)は、単独又は2種以上の混合物として使用できる。代表的な(メタ)アクリル酸誘導体としては

(i)多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、例えば(1)水酸基を2～10、好ましくは2～8有する炭素数2～20の多価アルコール(炭素鎖の中にエーテル結合を含んでいてもよい)と(メタ)アクリル酸とのエステル(水酸基が1以上エステ化されればよく、全部がエステル化されていてもよい)(2)ポリ(C2～C4)アルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのモノまたはジエステル、(3)前記多価アルコールの ϵ -カプロラクトン付加物と(メタ)アクリル酸とのエステル又は(4)水酸基含有(メタ)アクリレートと多カルボン酸化合物の酸無水物の反応物であるハーフエステル、又は、

(ii)モノ又はポリグリシジル化合物と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

前記(i)の(1)～(3)の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒ

ドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製のKAYARAD HX-220、HX-620等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールと ϵ -カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、等を挙げることができる。

これらの架橋剤(B)の中で、(i)多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、特に(1)水酸基を2-10、好ましくは2-8有する炭素数2-20の多価アルコール(炭素鎖の中にエーテル結合を含んでいてもよい)と(メタ)アクリル酸とのエステル(水酸基が1以上エステ化されていればよく、全部がエステル化されてもよい)はより好ましいものの1つである。

[0027] 前記(4)の水酸基含有(メタ)アクリレートと多カルボン酸化合物の酸無水物の反応物であるハーフエステルにおける水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、前記多価アルコールと(メタ)アクリ酸とのエステルで水酸基を有するものが挙げられる。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

多カルボン酸化合物の酸無水物としては、C1-C6脂肪族ジ又はテトラカルボン酸の無水物又はC5-10の芳香族ジ又はテトラカルボン酸の無水物等が挙げられ、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0028] 前記(ii)のモノ又はポリグリシジル化合物と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレートにおけるモノ又はポリグリシジル化合物としては、C1-C10脂肪族アルコールのグリシジルエーテル、前記多価アルコールのグリシジルエーテル、フェノール類(水酸基を複数例えれば2-3有してもよい)のグリシジルエーテル、例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジ

グリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

(iii) その他の(メタ)アクリル酸誘導体としてはアクリロイルモルホリン等を挙げができる。

[0029] 本発明の感光性樹脂組成物に含有される光重合開始剤(C)としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類;アセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン等のアセトフェノン類;2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類;2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類;アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類;ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4, 4'-ビスマチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類;2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類等が挙げられる。

[0030] 光重合開始剤(C)は、単独又は2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等の第3級アミン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤等と組み合わせて使用することができる。

[0031] 本発明の感光性樹脂組成物には、任意成分として、硬化成分(D)を加えることができる。硬化成分(D)としては、例えば、エポキシ樹脂、オキサジン化合物等が挙げられる。硬化成分(D)は、光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基や水酸基と

加熱により反応し、さらに強固な薬品耐性を有する硬化塗膜を得ようとする場合に特に好ましく用いられる。

[0032] 硬化成分(D)としてのエポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペニタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0033] フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-770(大日本インキ化学工業(株)製)、D. E. N438(ダウ・ケミカル社製)、エピコート154(ジャパンエポキシレジン(株)製)、RE-306(日本化薬(株)製)等が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-695(大日本インキ化学工業(株)製)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S(何れも日本化薬(株)製)、UVR-6650(ユニオンカーバイド社製)、ESCN-195(住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

[0034] トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えばEPPN-503、EPPN-502H、EPPN-501H(何れも日本化薬(株)製)、TACTIX-742(ダウ・ケミカル社製)、エピコートE1032H60(ジャパンエポキシレジン(株)製)等が挙げられる。ジシクロペニタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンEXA-7200(大日本インキ化学工業(株)製)、TACTIX-556(ダウ・ケミカル社製)等が挙げられる。

[0035] ビスフェノール型-A型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート828、エピコート1001(何れもジャパンエポキシレジン(株)製)、UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、D. E. R-331(ダウ・ケミカル社製)、YD-8125(東都化成(株)製)等が挙げられる。ビスフェノール-F型エポキシ樹脂としては、例えばUVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-8170(東都化成(株)製)等が挙げられる。

[0036] ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000、NC-3000H(何れも日本化薬(株)製)等のビフェノール型エポキシ樹脂;YX4000(ジャパンエポキシレ

ジン(株)製)のビキシレノール型エポキシ樹脂;YL-6121(ジャパンエポキシレジン(株)製)等が挙げられる。ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-880(大日本インキ化学工業(株)製)、エピコートE157S75、XY8000(何れもジャパンエポキシレジン(株)製)等が挙げられる。

[0037] ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えばNC-7000、NC-7300(何れも日本化薬(株)製)、EXA-4750(大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばEHPE-3150(ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂としては、例えばTEPIC(日産化学工業(株)製)等が挙げられる。

[0038] 硬化成分(D)としてのオキサジン化合物としては例えば、B-m型ベンゾオキサジン、P-a型ベンゾオキサジン、B-a型ベンゾオキサジン(何れも四国化成工業(株)製)が挙げられる。

[0039] 本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)及び任意成分の硬化成分(D)及びその他の添加剤を混合することにより得ることが出来る。本発明の感光性樹脂組成物に含まれる(A)、(B)、(C)、及び(D)成分及び他の添加剤の量は、感光性樹脂組成物の不揮発分を100重量%とした場合、(A)成分は通常10～80重量%、好ましくは15～45重量%、(B)成分は通常2～60重量%、好ましくは5～20重量%、(C)成分は通常0.1～30重量%、好ましくは1～10重量%であり、残部は硬化成分(D)及び他の添加剤からなる群から選択される感光樹脂組成物に通常使用されるその他成分(以後「その他成分」とも言う)からなり、該感光樹脂組成物における(D)成分の含量は通常0～30重量%で、好ましくは5～20重量%、残部がその他添加剤である。

[0040] 上記その他の添加剤としては、必要に応じて添加される各種の添加剤、例えば、メラミン等の熱硬化触媒;タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレー等の充填剤、エロジル等のチキソトロピー付与剤;フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、顔料等の着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤;ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤等を組成物の諸性能

を高める目的で添加することが出来る。

[0041] なお、前述の硬化成分を使用する場合は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いることもできる。すなわち、前記、(A)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、硬化成分を主体とした硬化成分溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いる方法である。

[0042] 本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルム型のソルダーマスクとしても用いることができる。

[0043] 本発明の感光性樹脂組成物(液状又はフィルム状)は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーマスク、カバーレイ等のレジスト材料として有用であり、又、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

[0044] 本発明の感光性樹脂組成物の硬化物とは、紫外線等のエネルギー線照射により本発明の感光性樹脂組成物を硬化させたものであり、硬化は紫外線等のエネルギー線照射による常法によって行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマーレーザー等)等の紫外線発生装置を用いればよい。

[0045] 本発明の硬化物の層を有する基材とは、感光性樹脂組成物を紫外線等のエネルギー線照射により硬化させた層状の硬化物を有する基材であり、例えばレジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路としてプリント基板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光部品が挙げられる。これらの基材を有する本発明の物品としては、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等が挙げられる。この硬化物層の膜厚は0.5～160μm程度で、1～100μm程度が好ましい。

[0046] 本発明の感光性樹脂組成物を使用したプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法、バーコート法等の方法により5～160μm、好ましくは10～100μmの膜厚で本発明の組

成物を塗布し、塗膜を通常50～110°C、好ましくは60～100°Cの温度で10～90分、好ましくは30～60分乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接又は間接に紫外線等の高エネルギー線を通常10～2000mJ/cm²、好ましくは300～1000mJ/cm²の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、搖動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100～400°C、好ましくは140～300°Cの温度で0.5～5時間、好ましくは0.8～3時間加熱処理をすることにより、フレキシブル性に優れると共に透明性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

[0047] 上記、現像に使用されるアルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液や、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が挙げられる。

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでない。

[0049] 実施例1

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)として、エピコート828(商品名:ジャパンエポキシレジン製ビスフェノール-A型エポキシ樹脂 エポキシ当量:186g/当量(構造式から計算した理論値))を372g(2エポキシ当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)として、アクリル酸(分子量 72.06)を144.1g(2モル)、熱重合禁止剤として、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを1.55g及び反応触媒として、トリフェニルホスファインを1.55g仕込み、100°Cの温度で22時間反応させ不飽和基含有ポリオール化合物(c)(2水酸基当量:理論値)を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、γ-ブチロラ

クトンを1, 146g、4塩基酸2無水物(d)として、無水ピロメリット酸(日本触媒製 分子量218. 12)を436. 2g(2モル)を加え、100°Cの温度で10時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)(2無水物基当量:理論値)を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10°Cになったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)として、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを193. 5g(0. 97モル)を加え、反応温度が15°Cを超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)を含む樹脂溶液を得た(この樹脂溶液をA-1とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、570g/当量であり、カルボキシル基当量は、310g/当量であった。

[0050] 実施例2

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、反応溶剤として、 γ -ブチロラクトンを229. 8g、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)として、YX4000(商品名:ジャパンエポキシレジン製ビキシレノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量:196. 0g/当量(構造式から計算した理論値))を392g(2エポキシ当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)として、アクリル酸(分子量 72. 06)を144. 1g(2モル)、熱重合禁止剤として、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを1. 55g及び反応触媒として、トリフェニルホスフィンを2. 30g仕込み、100°Cの温度で22時間反応させ不飽和基含有ポリオール化合物(c)(2水酸基当量:理論値)を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、 γ -ブチロラクトンを936g、4塩基酸2無水物(d)として、無水ピロメリット酸(日本触媒製 分子量218. 12)を436. 2g(2モル)を加え、100°Cの温度で10時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)(2無水物基当量:理論値)を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10°Cになったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)として、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを193. 5g(0. 97モル)を加え、反応温度が15°Cを超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)を含む樹脂溶液を得た(この樹脂溶液をA-2とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、580g/当量であり、カルボキシル

基当量は、380g／当量であった。

[0051] 実施例3

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、反応溶剤として、 γ -ブチロラクトンを254. 8g、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)として、RE-203(商品名:日本化薬製ビスフェノールS型エポキシ樹脂、エポキシ当量:225. 3g／当量(構造式から計算した理論値))を450. 5g(2エポキシ当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)として、アクリル酸(分子量 72. 06)を144. 1g(2モル)、熱重合禁止剤として、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを1. 55g及び反応触媒として、トリフェニルホスフィンを2. 55g仕込み、100°Cの温度で22時間反応させ不飽和基含有ポリオール化合物(c)(2水酸基当量:理論値)を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、 γ -ブチロラクトンを969. 5g、4塩基酸2無水物(d)として、無水ピロメリット酸(日本触媒製 分子量218. 12)を436. 2g(2モル)を加え、100°Cの温度で10時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)(2無水物基当量:理論値)を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10°Cになったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)として、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを193. 5g(0. 97モル)を加え、反応温度が15°Cを超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)を含む樹脂溶液を得た(この樹脂溶液をA-3とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、610g／当量であり、カルボキシル基当量は、410g／当量であった。

[0052] 実施例4

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)として、エピコート828(商品名:ジャパンエポキシレジン製ビスフェノール-A型エポキシ樹脂 エポキシ当量:186g／当量(構造式から計算した理論値))を372g(2エポキシ当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)として、アクリル酸(分子量 72. 06)を144. 1g(2モル)、熱重合禁止剤として、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを1. 55g及び反応触媒として、トリフェニルホスフィンを1. 55g仕込み、100°Cの温度で22時間反応させ不飽和基含有ポリオール化

合物(c) (2水酸基当量:理論値)を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、 γ -ブチロラクトンを1354g、4塩基酸2無水物(d)として、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物(分子量322. 2)を644. 4g(2モル)を加え、100°Cの温度で10時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a) (2無水物基当量:理論値)を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10°Cになったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)として、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを193. 5g(0. 97モル)を加え、反応温度が15°Cを超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)を含む樹脂溶液を得た(この樹脂溶液をA-4とする)。このときのエチレン性不飽和基当量は、680g/当量であり、カルボキシル基当量は、440g/当量であった。

[0053] 実施例5

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)として、エピコート828(商品名:ジャパンエポキシレジン製ビスフェノール-A型エポキシ樹脂 エポキシ当量:186g/当量(構造式から計算した理論値))を372g(2エポキシ当量)、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)として、アクリル酸(分子量 72. 06)を144. 1g(2モル)、熱重合禁止剤として、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを1. 55g及び反応触媒として、トリフェニルホスファインを1. 55g仕込み、100°Cの温度で22時間反応させ不飽和基含有ポリオール化合物(c) (2水酸基当量:理論値)を得た。次いでこの樹脂に溶剤として、 γ -ブチロラクトンを1160. 5g、4塩基酸2無水物(d)として、無水ピロメリット酸(日本触媒製 分子量218. 12)を436. 2g(2モル)を加え、100°Cの温度で10時間反応させ、末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a) (2無水物基当量:理論値)を得た。

次に冷却を行い、反応液の温度が10°Cになったところで、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)として、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを208. 2g(0. 97モル)を加え、反応温度が15°Cを超えないように24時間反応させ、約50重量%の本発明の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)を含む樹脂溶液を得た(この樹脂溶液をA-5と

する)。このときのエチレン性不飽和基当量は、580g／当量であり、カルボキシル基当量は、380g／当量であった。

[0054] 実施例6～10

前記実施例1、実施例2、実施例3、実施例4及び実施例5で得られた樹脂溶液(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、及び(A-5)のそれぞれに、表1に示す他の成分を、それぞれ表1に示す配合割合で混合、必要に応じて3本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをバーコート法により、15～25μmの厚さになるように銅回路プリント基板に塗布し、溶媒を含む塗膜を80℃の熱風乾燥器で60分乾燥させた。得られた乾燥塗膜について、後述のとおり、タック性を確認した。次いで、パターンの描画されたマスクフィルムを密着させ、紫外線露光装置(USHIO製:500Wマルチライト)を用いて、紫外線を照射した。次に現像液として、2重量%炭酸ナトリウム水溶液(温度30℃)を用いて60秒間スプレー(スプレー圧:0.2MPa)現像を行った。水洗後、150℃の熱風乾燥器で40分間熱処理を行い本発明の硬化物を得た。得られた硬化膜について、後述のとおり、光感度、表面光沢、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐金メッキ性の試験を行なった。更に、得られた硬化物を150℃から350℃まで2時間かけて昇温した後、350℃で2時間熱処理を行い、後述のとおり、基板反り、屈曲性、耐熱性の試験を行った。それらの結果を表2に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

[0055] (タック性) 上記で得られた乾燥塗膜を室温に冷却した後、該塗膜に脱脂綿をこすりつけ、塗膜のタック性を評価した。

○……脱脂綿は張り付かない。

×……脱脂綿の糸くずが、膜に張り付く。

[0056] (光感度) 乾燥後の塗膜に紫外線を照射した後、現像し、硬化物が得られるか確認した。下記の基準を使用した。

○……照射量 500mJ/cm² 以下でも硬化した場合

×……照射量 500mJ/cm² 以上でないと硬化しない場合

[0057] (表面光沢) 乾燥後の塗膜に、500mJ/cm² の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜をエタノールに60秒間浸漬させ、乾燥後の硬化膜を

観察する。下記の基準を使用した。

- ……曇りが全く見られない
- △……若干曇りが見られる
- ×……曇りが見られ、光沢無し

[0058] (密着性) 乾燥後の塗膜に、500mJ/cm²の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜をJIS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100個作りセロテープ(登録商標)によりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

- ……剥れのないもの
- ×……剥離するもの

[0059] (鉛筆硬度) 乾燥後の塗膜に、500mJ/cm²の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜をJIS K5400に準じて評価を行った。

[0060] (耐溶剤性) 乾燥後の塗膜に、500mJ/cm²の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した。

- ……曇りが全く見られない
- ×……若干の曇りが見られる

[0061] (耐酸性) 乾燥後の塗膜に、500mJ/cm²の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜を10重量%塩酸水溶液に室温で30分浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(登録商標)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

- ……膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの
- ×……膜にフクレや剥離があるもの

[0062] (耐金メッキ性) 乾燥後の塗膜に、500mJ/cm²の紫外線を照射した後、上述の方法で硬化膜を得た。得られた硬化膜の試験基板を、30°Cの酸性脱脂液(日本マクダーミット製、Metex L-5B(商品名)の20vol%水溶液)に3分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬した後、水洗し、更に10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後水洗した。次に、この

基板を30°Cの触媒液(メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350(商品名)の10vol%水溶液)に7分間浸漬し、水洗し、85°Cのニッケルメッキ液(メルテックス製、メルプレートNi-865M(商品名)の20vol%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10vol%硫酸水溶液に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を95°Cの金メッキ液(メルテックス製、オウロレクトロレスUP(商品名)15vol%とシアン化金カリウム3vol%の水溶液、pH6)に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に60°Cの温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

○:全く異常が無いもの。

×:若干剥がれが観られたもの。

[0063] (基板反り)下記の基準を使用した。

○……基板に反りは見られない

△……ごくわずか基板が反っている

×……基板の反りが見られる

[0064] (屈曲性)硬化膜を180度に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

○……膜面に割れは見られない

×……膜面が割れる

[0065] (耐熱性)硬化膜にロジン系プラスチックを塗布し260°Cの半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ(登録商標)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○……膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×……膜にフクレや剥離のあるもの

[0066] [表1]

表 1

| | 実施例 | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 不飽和基含有 | | | | | |
| ポリアミド酸樹脂 (A) | | | | | |
| A-1 | 38.15 | | | | |
| A-2 | | 38.15 | | | |
| A-3 | | | 38.15 | | |
| A-4 | | | | 38.15 | |
| A-5 | | | | | 38.15 |
| 架橋剤 (B) | | | | | |
| D P H A (*1) | 5.16 | 5.16 | 5.16 | 5.16 | 5.16 |
| T M P T A (*2) | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 光重合開始剤 (C) | | | | | |
| I r g 907 (*3) | 3.58 | 3.58 | 3.58 | 3.58 | 3.58 |
| D E T X-S (*4) | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 |
| 硬化成分 (D) | | | | | |
| Y X 4 0 0 0 (*5) | 3.58 | 3.58 | 3.58 | 3.58 | 3.58 |
| T E P I C (*6) | 7.16 | 7.16 | 7.16 | 7.16 | 7.16 |
| 添加剤 | | | | | |
| メラミン | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 |
| シリカ | 7.88 | 7.88 | 7.88 | 7.88 | 7.88 |
| 硫酸バリウム | 17.53 | 17.53 | 17.53 | 17.53 | 17.53 |
| 顔料 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.47 |
| B Y K-354 (*7) | 0.72 | 0.72 | 0.72 | 0.72 | 0.72 |
| K S-66 (*8) | 0.72 | 0.72 | 0.72 | 0.72 | 0.72 |
| 濃度調整用溶媒 | | | | | |
| P G M E A (*9) | 11.62 | 11.62 | 11.62 | 11.62 | 11.62 |

[0067] 注

*1 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬製)

*2 トリメチロールプロパントリアクリレート(日本化薬製)

*3 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン(チバスペシャリティーケミカルズ製)

*4 2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬製)

*5 ビキシレノール型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン製)

*6 複素環式エポキシ樹脂(日産化学工業製)

*7 レベリング剤(ビックケミー製)

*8 消泡剤(信越化学製)

*9 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0068] [表2]

表2 実施例

| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 評価項目 | | | | | |
| タック性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 光感度 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 表面光沢 | ○ | △ | ○ | △ | ○ |
| 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 鉛筆硬度 | 5 H | 7 H | 6 H | 5 H | 5 H |
| 耐溶剤 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐酸性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐金メッキ性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 基板反り | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 屈曲性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐熱性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0069] 表2の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は、タック性もなく高感度であり、その硬化膜もフレキシブル性に優れると共に半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等にも優れているので、特にプリント基板用感光性樹脂組成物として適している。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の感光性樹脂組成物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、フレキシブル性に優れると共に密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足するものであり、光硬化型塗料、光硬化型接着剤等に好適に使用でき、特にプリント基板用感光性樹脂組成物に適している。

請求の範囲

- [1] 末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)と分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)とを反応させて得られる不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。
- [2] 末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)が、不飽和基含有ポリオール化合物(c)と4塩基酸2無水物(d)を反応させて得られる化合物である請求項1に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。
- [3] 不飽和基含有ポリオール化合物(c)が、分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)を反応させて得られる化合物である請求項2に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。
- [4] 分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)が(1)ビスフェノール型エポキシ樹脂、(2)直鎖又は環状の(C2—C10)脂肪族多価グリシジルエーテル、但しグリシジル基の数は2—5個であり、であり、環状の場合の炭素数は、最低が3以上とする、(3)ポリサルファイト型ジグリシジルエーテル、又は(4)ビフェノール型ジエポキシ化合物であり、また、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)がフェニル基で置換されていてもよいエチレン性不飽和基含有(C3—C6)脂肪族モノカルボン酸である請求項3に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。
- [5] 分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型ジエポキシ化合物、水素化ビスフェノール型ジエポキシ化合物、ハロゲノ化ビスフェノール型ジエポキシ化合物、脂環式ジエポキシ化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイト型ジグリシジルエーテル化合物及びビフェノール型ジエポキシ化合物の群の中から選択された化合物である請求項3に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。
- [6] 分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)が、(メタ)アクリル酸又は桂皮酸である請求項4又は請求項5に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。
- [7] 4塩基酸2無水物(d)が、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, 一ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'—ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'—ビフェニ

ルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、及び3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 4-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンから成る群から選ばれる4塩基酸2無水物である請求項2-請求項6何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。

[8] 分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)が、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン及び3, 4'-ジアミノベンゾフェノンから成る群から選ばれる化合物である請求項1-請求項7の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。

[9] 不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)のエチレン性不飽和基当量が、300-2, 000g/当量である請求項1-請求項6の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。

[10] 不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)のカルボキシル基当量が、200-1, 500g/当量である請求項1-請求項8の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)。

[11] 分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)との反応生成物である不飽和基含有ポリオール化合物(c)と4塩基酸2無水物(d)を反応させ、得られた末端が無水物基である不飽和基含有ポリエステル樹脂(a)に、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)を反応させることを特徴とする請求項1-請求項10の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)の製造法。

[12] 分子中に少なくとも2個のグリシジル基を有する化合物(e)がビスフェノール型ジエポキシ化合物又はビフェノール型ジエポキシ化合物であり、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(f)がアクリル酸であり、4塩基酸2無水物(d)が無水ビ

ロメリット酸又は3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物であり、分子中に2個のアミノ基を有する化合物(b)が3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである請求項11に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)の製造法。

- [13] 請求項1～請求項12の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、架橋剤(B)及び光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
- [14] 請求項1～請求項12の何れか1項に記載の不飽和基含有ポリアミド酸樹脂(A)、架橋剤(B)、光重合開始剤(C)及び硬化成分(D)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
- [15] 請求項13又は請求項14に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。
- [16] 請求項15に記載の硬化物の層を有する基材。
- [17] 請求項16に記載の基材を有する物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/019009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G73/16, G03F7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G73/00-73/26, G03C3/00, G03F7/004-7/04, G03F7/06,
G03F7/075-7/115, G03F7/16-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | WO 2001/051991 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 July, 2001 (19.07.01), Claims 1 to 13 & JP 2001-192431 A | 1-10,13-17 |
| A | JP 2001-323036 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 20 November, 2001 (20.11.01), Claims 1 to 9 (Family: none) | 1-17 |
| A | JP 8-134390 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims 1, 2 (Family: none) | 1-17 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 February, 2005 (07.02.05)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019009

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 11-288087 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims 1 to 7 (Family: none) | 1-17 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08G73/16, G03F7/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08G73/00-73/26, G03C3/00, G03F7/004-7/04, G03F7/06, G03F7/075-7/115, G03F7/16-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | WO 2001/051991 A1 (日本化薬株式会社) 2001.07.19, 請求項1-13 & JP 2001-1 92431 A | 1-10, 1 3-17 |
| A | JP 2001-323036 A (日本化薬株式会社) 2001.11.20, 請求項1-9 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | JP 8-134390 A (日本化薬株式会社) 1996.05.28, 請求項1, 2 (ファミリーなし) | 1-17 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.02.2005

国際調査報告の発送日 01.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4J 3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| A | JP 11-288087 A (日立化成工業株式会社) 1999.10.19, 請求項1-7 (ファミリーなし) | 1-17 |